

JAPANESE [JP,2002-329876,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION  
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION DRAWINGS DRAWINGS

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the manufacture approach of the photoelectrical inverter which arrange many crystalline substance semi-conductor particles of the first electric conduction form on the substrate used as one electrode, and an insulating material is made to intervene between this crystalline substance semi-conductor particle, and forms the semi-conductor layer of the second electric conduction form in the upper part of this crystalline substance semi-conductor particle While decomposing the material gas which diluted the semi-conductor layer of said second electric conduction form with hydrogen gas, making it deposit on said crystalline substance semi-conductor particle and forming The manufacture approach of the photoelectrical inverter characterized by making low concentration of said hydrogen gas to said material gas, and forming it above the lower part of the semi-conductor layer of said second electric conduction form.

[Claim 2] The manufacture approach of the photoelectrical inverter according to claim 1 characterized by the semi-conductor layer of said second electric conduction form being a crystalline substance semi-conductor layer.

[Claim 3] The manufacture approach of the photoelectrical inverter according to claim 1 characterized by the semi-conductor layer of said second electric conduction form consisting of silicon or silicon carbide.

[Claim 4] The manufacture approach of the photoelectrical inverter according to claim 1 characterized by said crystalline substance semi-conductor particle being silicon.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the manufacture approach of the photoelectrical inverter used for the photovoltaics using a crystalline substance semi-conductor particle about the manufacture approach of a photoelectrical inverter.

[0002]

[Description of the Prior Art] An appearance of a low cost \*\* silicon raw material next-generation solar battery is desired strongly. A grain shape advantageous to saving resources or the conventional photoelectrical inverter using a globular form silicon crystal grain child is shown in drawing 2 (for example, refer to the patent No. 2641800 official report). The low melting point metal layer 8 is formed on a substrate 1, and this photoelectrical inverter arranges the crystalline substance semi-conductor particle 3 of the 1st electric conduction form on this low melting point metal layer 8, the amorphous semiconductor layer 7 of the 2nd electric conduction form is minded on this crystalline substance semi-conductor particle 3, and it minds an insulating layer 2 between the above-mentioned low melting point metal layers 8, and forms.

[0003] moreover, to JP,61-124179,A As shown in drawing 3 , opening 11a is formed in the up aluminium foil 11. The silicon ball 10 with n form epidermis section 10b is arranged in the front face of p form nucleus 10a at the opening 11a. While removing n form epidermis section 10b on the background of this silicon ball 10, forming an insulating layer 2 in the rear-face side of the up aluminium foil 11 and joining p form nucleus 10a on the background of the silicon ball 10 to the lower aluminium foil 9 The photoelectrical inverter which joins n form epidermis section 10b to the up ANIMINIUMU foil 11 is indicated.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in order to use an amorphous semiconductor layer as a semi-conductor layer 7 of the 2nd electric conduction form according to the photoelectrical inverter indicated by the patent No. 2641800 official report shown in drawing 2 . When the optical absorption of the amorphous semiconductor layer 7 originates in a large thing, must make thickness thin and forms the semi-conductor layer 7 along the front face of a particle 3. Since the thickness distribution by the location arises and thickness of the semi-conductor layer 7 cannot fully cover the thin grain child's 3 whole surface, formation of the pn junction in alignment with the outline of a particle 3 becomes difficult. Even if it is the case where the badness of coat nature is compensated with forming the semi-conductor layer 7 after grinding and exposing the upper part of a particle 3 and an insulating layer 2 to a plane, the washing process which removes a polish process and polish waste increases, when variation is in grained height in addition, the area of pn junction varies and sufficient property is not acquired. Consequently, there was a problem of becoming high cost and low conversion efficiency.

[0005] Moreover, opening 11a was formed in that it is necessary to manufacture the silicon ball 9 which has n form epidermis section 10b on p form core 10a in the photoelectrical inverter indicated by JP,61-124179,A as shown in drawing 3 and, and aluminium foil 11, and since the silicon ball 10 needed to be pushed in and joined to the opening 11a, homogeneity was required of the spherical diameter of the silicon ball 10, and there was a problem of becoming high cost.

[0006] This invention is made in view of the problem in the above-mentioned conventional technique, and the object is in offering the manufacture approach of a photoelectrical inverter that the outstanding property is acquired.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, according to the manufacture approach of the photoelectrical inverter concerning this invention In the manufacture approach of the photoelectrical inverter which arrange many crystalline substance semi-conductor particles of the first electric conduction form on the substrate used as one electrode, and an insulating material is made to intervene between this crystalline substance semi-conductor particle, and forms the semi-conductor layer of the second electric conduction form in the upper part of this crystalline substance semi-conductor particle While decomposing the material gas which diluted the semi-conductor layer of said second electric conduction form with hydrogen gas, making it deposit on said crystalline substance semi-conductor particle and forming, it is characterized by making low concentration of said hydrogen gas to said material gas, and forming it above the lower part of the semi-conductor layer of said second electric conduction form.

[0008] It is desirable for the semi-conductor layer of said second electric conduction form to be a crystalline substance semi-conductor by the manufacture approach of the above-mentioned photoelectrical inverter.

[0009] It is desirable for the semi-conductor layer of said second electric conduction form to consist of

silicon or silicon carbide by the manufacture approach of the above-mentioned photoelectrical inverter.

[0010] It is desirable for said crystalline substance semi-conductor particle to be silicon by the manufacture approach of the above-mentioned photoelectrical inverter.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail based on a drawing. For a substrate and 2, as for the crystalline substance semi-conductor particle of the first electric conduction form, and 4, in drawing 1, an insulating layer and 3 are [ 1 / the semi-conductor layer of the second electric conduction form of the lower part and 5 ] the semi-conductor layers of the second electric conduction form of the upper part.

[0012] A metal, a ceramic, resin, etc. are used as a substrate 1. As for a substrate 1, in order to serve as a lower electrode, when construction material is a metal, the configuration of a substrate 1 has a monolayer or a double layer with other metals that what is necessary is just what has conductivity as a property. In addition, in the case of insulators, such as a ceramic and resin, a substrate 1 needs to form a conductive layer in the front face.

[0013] An insulating layer 2 is formed in order to perform separation with a positive electrode and a negative electrode. For example, SiO<sub>2</sub>, aluminum 2O<sub>3</sub>, PbO, ZnO, etc. are formed using the glass slurry used as arbitrary components. 1 micrometers or more are suitable for the thickness of an insulating layer 2 at 2/3 or less [ of the mean particle diameter of the crystalline substance semi-conductor particle 3 ]. If the thickness of an insulating layer 2 becomes 2/3 or more [ of the crystalline substance semi-conductor particle 3 ], since the formation field of pn junction becomes small and it becomes impossible to collect carriers efficiently, it is not desirable. Moreover, when the thickness of an insulating layer 2 is 0.5 micrometers or less, since it becomes inadequate insulating between a substrate 1 and the semi-conductor layer 4, and a substrate 1 and the semi-conductor layer 4 contact and it becomes the cause of a short circuit, it is not desirable.

[0014] Although the crystalline substance semi-conductor particle 3 of the first electric conduction form consists of semiconductor materials, such as silicon and germanium, it is desirable that it is silicon. Although there are what has a polygon as a configuration of the semi-conductor particle 3, a thing with a curved surface, etc., since the crack or chip which a thing, especially a spherical thing with a curved surface are handling cannot happen easily, it is desirable. Although homogeneity and an ununiformity are not asked as particle size distribution, since the process for arranging particle size is needed, in the case of homogeneity, the case of an ununiformity is advantageous to making it cheaper. Moreover, the particle size of a particle 3 is not desirable in order 5-600 micrometers is good, and cannot absorb light enough in less than 5 micrometers but for conversion efficiency to fall. Since the advantage which will not be different from the amount of the semi-conductor raw material used used with the photoelectrical inverter of the plate of a conventional type, and applies a particle in the sense of economization of a semi-conductor raw material will be lost if 600 micrometers is exceeded, it is not desirable.

[0015] With a VHF(very high frequency)-CVD method, a plasma-CVD method, a catalyst CVD method, etc., the semi-conductor layer 4 of the second electric conduction form carries out minute amount installation, and forms the gaseous phase of the Lynn system compound which presents n form to the gaseous phase of for example, a silane compound, or the gaseous phase of the boron system compound which presents p form. That is, material gas, such as a silane compound diluted with hydrogen gas, is made to decompose and deposit. At this time, in the lower semi-conductor layer 4, the concentration of the hydrogen gas when forming the semi-conductor layer 4 of the second electric conduction form is high, and is made low by the upside semi-conductor layer 5. By making high concentration of the hydrogen gas to the material gas when forming the lower semi-conductor layer 4, while quality membranous quality with little mixing of an impurity is obtained, there is the hydrogen passivation effectiveness to the crystalline substance semi-conductor particle 3, and conversion efficiency improves. That is, when forming the upside semi-conductor layer 4, concentration of hydrogen gas is made low, and it is made the substantia compacta film, and is made for impurities, such as oxygen, not to invade into the semi-conductor layer 4, while making concentration of hydrogen gas high and making high the passivation effectiveness of the crystalline substance semi-conductor particle 3, when forming the lower semi-conductor layer 4. The same effectiveness is acquired, also when the concentration of this hydrogen gas is continuously changed from the lower semi-conductor layer 4 to the upside semi-conductor layer 5 and the semi-conductor layers 4 and 5 are formed, and also when it is made to change gradually and the semi-conductor layers 4 and 5 are formed.

[0016] Moreover, as for the semi-conductor layers 4 and 5 of the second electric conduction form, it is desirable that it is a crystalline substance. It hardly depends for the rate of crystallization also on the diameter of crystal grain that what is necessary is just about 50% or more. Since the carriers which could form in accordance with the particle shape of the semi-conductor particle 3, and were generated in which location inside the crystalline substance semi-conductor particle 3 since permeability thickened thickness highly because it is a crystalline substance can also be collected efficiently, it is desirable in order that conversion efficiency may improve as a result.

[0017] When forming the semi-conductor layers 4 and 5 of the second electric conduction form in an irregular configuration, it becomes difficult for thickness to cover all the outcrops of a particle 3 along the grain child's 3 too thin front face. If thickness is thickened too much, although it becomes good [ coat nature ], loss by the optical absorption of the semi-conductor layer 4 will become large, and conversion efficiency will fall reversely.

[0018] 10-500nm is suitable for thickness. It is 20-300nm more preferably. At the time of thickness 10nm or less, coat nature gets worse, when it is 500nm or more, loss by the optical absorption of the

semi-conductor layers 4 and 5 becomes large, and conversion efficiency falls. Moreover, as for the semi-conductor layers 4 and 5 of the second electric conduction form, it is desirable that they are silicon or silicon carbide.

[0019] The trace element concentration of the semi-conductor layers 4 and 5 of the second electric conduction form is  $1 \times 10^{14}$  – about three  $10^{22}$  atm/cm. It is desirable, in order that the passivation effectiveness may become large and conversion efficiency may improve, if the trace element concentration of the lower semi-conductor layer 4 is lowered as compared with the upside semi-conductor layer 5. It is desirable, in order that series resistance may decrease and conversion efficiency may improve, if the trace element concentration of the upside semi-conductor layer 4 is raised as compared with the lower semi-conductor layer 5 and it is high concentration.

[0020] Furthermore, a protective coat (un-illustrating) may be prepared on the upside semi-conductor layer 5. As such a protective coat, silicon nitride, titanium oxide, tin oxide, indium oxide, etc. are formed by the sputtering method, a plasma-CVD method, etc. It is also possible to give roles, such as the multiple echo effectiveness, the acid-resisting effectiveness, a weatherproof improvement, and reduction in resistance.

[0021]

[Example] Next, an example is explained about the photoelectrical inverter of this invention. First, an insulating layer 2 is formed on a substrate 1. Aluminum was used for the substrate 1. The insulating layer 2 was formed in the thickness of 200 micrometers using the glass paste. Next, the crystalline substance p form silicon particle 3 with an average diameter of 500 micrometers has been densely arranged one layer on it. Next, it heated more than the softening temperature of an insulating layer 2, said silicon particle 3 was sunk in the insulating layer 2, and the substrate 1 was made to contact. Next, n form crystalline substance silicon layers 4 and 5 were formed with the catalyst CVD method on the silicon particle 3 and the insulating layer 2. Membrane formation gas summarizes the result which the quantity-of-gas-flow ratio of a silane and hydrogen was continuously changed from the first stage till termination, and was evaluated in a table 1 using a silane, hydrogen, and a phosphine. Substrate temperature at the time of membrane formation was set into 300 degrees C, and the pressure was set to 1Pa. The flow rate of a phosphine was adjusted, the Lynn addition concentration to the inside of the crystalline substance silicon layer 4 of n form was made into  $1 \times 10^{19}$  atm/cm<sup>3</sup>, and thickness could be 300nm. The protective coat which consists of silicon nitride on it was formed in the thickness of 100nm.

[0022]

[A table 1]

試料No.	シラン:水素(初期)	シラン:水素(終了時)	変換効率(%)
1 ※	1 : 100	1 : 100	6. 1
2	1 : 100	1 : 50	8. 5
3	1 : 100	1 : 20	8. 8
4	1 : 100	1 : 10	8. 3
5 ※	1 : 100	1 : 200	6. 2
6 ※	1 : 50	1 : 50	5. 7
7	1 : 50	1 : 30	8. 2
8	1 : 50	1 : 20	8. 3
9	1 : 50	1 : 10	8. 0
10 ※	1 : 50	1 : 100	5. 4
11 ※	1 : 200	1 : 200	6. 2
12	1 : 200	1 : 50	8. 6
13	1 : 200	1 : 100	8. 7
14 ※	1 : 200	1 : 400	5. 8

\*の試作 No は本発明の範囲外である。

[0023] When the early amount of hydrogen is larger than the amount of hydrogen at the time of termination, high conversion efficiency can be acquired and it is suitable, so that the above-mentioned result may show.

[0024] Moreover, n form silicon carbide layers 4 and 5 were formed by the plasma-CVD method. Membrane formation gas summarizes the result which the quantity-of-gas-flow ratio of the silane and hydrogen when forming n form silicon carbide layers 4 and 5 was uniformly changed to five steps from the first stage till termination, and was evaluated in a table 2 using a silane, hydrogen, methane, and a phosphine. Substrate temperature at the time of membrane formation was set into 200 degrees C, and the pressure was set to 0.2Pa. The flow rate of a phosphine was adjusted, n form silicon carbide layer 4 and addition concentration of Lynn to the inside of five were made into  $6 \times 10^{19}$  atm/cm<sup>3</sup>, and thickness could be 100nm.

[0025]

[A table 2]

試料No.	シラン:水素(初期)	シラン:水素(終了時)	変換効率(%)
15 *	1 : 100	1 : 100	6. 2
16	1 : 100	1 : 50	8. 0
17	1 : 100	1 : 20	8. 2
18	1 : 100	1 : 10	7. 9
19 *	1 : 100	1 : 200	6. 4
20 *	1 : 50	1 : 50	5. 9
21	1 : 50	1 : 30	7. 6
22	1 : 50	1 : 20	7. 8
23	1 : 50	1 : 10	7. 5
24 *	1 : 50	1 : 100	5. 6
25 *	1 : 200	1 : 200	6. 3
26	1 : 200	1 : 50	8. 2
27	1 : 200	1 : 100	8. 3
28 *	1 : 200	1 : 400	5. 7

\*の試作 No. は本発明の範囲外である。

[0026] When the early amount of hydrogen is larger than the amount of hydrogen at the time of termination, conversion efficiency is high and suitable, so that the above-mentioned result may show.

[0027]

[Effect of the Invention] As mentioned above, while decomposing and forming the material gas which diluted with hydrogen gas the semi-conductor layer of the second electric conduction form formed in the upper part of a crystalline substance semi-conductor particle according to the manufacture approach of the photoelectrical inverter of this invention, the photoelectrical inverter of high conversion efficiency is realizable from making low concentration of the above-mentioned hydrogen gas to this material gas, and forming it above the lower part of the semi-conductor layer of the second electric conduction form.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing the structure of the optoelectric transducer manufactured by the approach concerning this invention.

[Drawing 2] It is the sectional view showing the conventional optoelectric transducer.

[Drawing 3] It is the sectional view showing other conventional optoelectric transducers.

[Description of Notations]

- 1 .... Substrate
- 2 .... Insulating layer
- 3 .... Crystalline substance semi-conductor particle
- 4 .... Lower semi-conductor layer
- 5 .... Upside semi-conductor layer
- 6 .... Transparency conductor layer
- 7 .... Amorphous semiconductor layer
- 8 .... Low melting point metal layer
- 9 .... Shimobe aluminium foil
- 10 ... Silicon ball which has n form epidermis section on p form
- 11 ... Up aluminium foil

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-329876

(P2002-329876A)

(43)公開日 平成14年11月15日 (2002.11.15)

(51)Int.Cl.  
H 01 L 31/04  
C 23 C 16/40  
16/42  
H 01 L 21/205

識別記号

F I  
C 23 C 16/40  
16/42  
H 01 L 21/205  
31/04

テマコト\*(参考)  
4 K 0 3 0  
5 F 0 4 5  
5 F 0 5 1  
A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-130432(P2001-130432)

(22)出願日 平成13年4月26日 (2001.4.26)

(71)出願人 000006633  
京セラ株式会社  
京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地  
(72)発明者 苛原 信  
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6  
京セラ株式会社滋賀八日市工場内  
(72)発明者 京田 康  
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6  
京セラ株式会社滋賀八日市工場内  
(72)発明者 北原 幡之  
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6  
京セラ株式会社滋賀八日市工場内

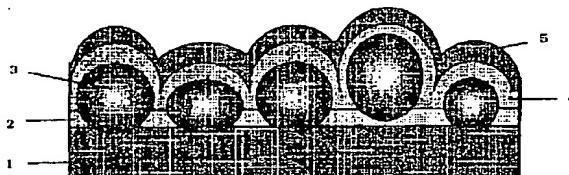
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光電変換装置の製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来の結晶質半導体粒子を用いた光電変換装置は低変換効率であった。

【解決手段】 一方の電極となる基板1上に、第一導電形の結晶質半導体粒子3を多数配設し、この結晶質半導体粒子3間に絶縁物質2を介在させ、この結晶質半導体粒子3の上部に第二導電形の半導体層4、5を形成する光電変換装置の製造方法であって、上記第二導電形の半導体層4、5を水素ガスで希釈した原料ガスを分解して上記結晶質半導体粒子3上に堆積させて形成するとともに、上記原料ガスに対する上記水素ガスの濃度を上記第二導電形の半導体層の下部4より上部5で低くして形成する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一方の電極となる基板上に、第一導電形の結晶質半導体粒子を多数配設し、この結晶質半導体粒子間に絶縁物質を介在させ、この結晶質半導体粒子の上部に第二導電形の半導体層を形成する光電変換装置の製造方法において、前記第二導電形の半導体層を水素ガスで希釈した原料ガスを分解して前記結晶質半導体粒子上に堆積させて形成するとともに、前記原料ガスに対する前記水素ガスの濃度を前記第二導電形の半導体層の下部より上部で低くして形成することを特徴とする光電変換装置の製造方法。

【請求項2】前記第二導電形の半導体層が結晶質半導体層であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項3】前記第二導電形の半導体層がシリコン又はシリコンカーバイドから成ることを特徴とする請求項1に記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項4】前記結晶質半導体粒子がシリコンであることを特徴とする請求項1に記載の光電変換装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光電変換装置の製造方法に関し、特に結晶質半導体粒子を用いた太陽光発電に使用される光電変換装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】省シリコン原料の低成本な次世代太陽電池の出現が強く望まれている。省資源に有利な粒形もしくは球形のシリコン結晶粒子を用いる従来の光電変換装置を図2に示す(例えば特許第2641800号公報参照)。この光電変換装置は、基板1上に低融点金属層8を形成し、この低融点金属層8上に第1導電形の結晶質半導体粒子3を配設し、該結晶質半導体粒子3上に第2導電形の非晶質半導体層7を上記低融点金属層8との間に絶縁層2を介して形成するものである。

【0003】また、特開昭61-124179号公報には、図3に示すように、上部アルミニウム箔11を開口11aを形成し、その開口11aにp形核10aの表面にn形表皮部10bを持つシリコン球10を配設し、このシリコン球10の裏側のn形表皮部10bを除去し、上部アルミニウム箔11の裏面側に絶縁層2を形成し、シリコン球10の裏側のp形核10aを下部アルミニウム箔9に接合するとともに、n形表皮部10bを上部アルミニウム箔11に接合する光電変換装置が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、図2に示す特許第2641800号公報に記載された光電変換装置によれば、第2導電形の半導体層7として非晶質半導体層を用いるため、非晶質半導体層7の光吸收が大き

10

2

いことに起因して、膜厚を薄くしなければならず、半導体層7を粒子3の表面に沿って形成するとき、位置による膜厚分布が生じ、半導体層7の膜厚が薄いと粒子3の全面を十分に覆うことができないため、粒子3の外郭に沿ったpn接合の形成が難しくなる。粒子3と絶縁層2の上部を平面状に研磨して露出させた後に半導体層7を形成することで被覆性の悪さを補う場合であっても、研磨工程や研磨屑を取り除く洗浄工程が増え、加えて粒の高さにバラツキがあるときはpn接合の面積がばらついて十分な特性が得られない。その結果、高コスト、低変換効率になるという問題があった。

【0005】また、図3に示すように特開昭61-124179号公報に記載された光電変換装置では、p形中心核10aの上にn形表皮部10bをもつシリコン球9を製造する必要があること、およびアルミニウム箔11に開口11aを形成し、その開口11aにシリコン球10を押し込んで接合させる必要があることから、シリコン球10の球径に均一性が要求され、高コストになるという問題があった。

20

【0006】本発明は上記従来技術における問題に鑑みてなされたものであり、その目的は優れた特性が得られる光電変換装置の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明にかかる光電変換装置の製造方法によれば、一方の電極となる基板上に、第一導電形の結晶質半導体粒子を多数配設し、この結晶質半導体粒子間に絶縁物質を介在させ、この結晶質半導体粒子の上部に第二導電形の半導体層を形成する光電変換装置の製造方法において、前記第二導電形の半導体層を水素ガスで希釈した原料ガスを分解して前記結晶質半導体粒子上に堆積させて形成するとともに、前記原料ガスに対する前記水素ガスの濃度を前記第二導電形の半導体層の下部より上部で低くして形成することを特徴とする。

【0008】上記光電変換装置の製造方法では、前記第二導電形の半導体層が結晶質半導体であることが望ましい。

【0009】上記光電変換装置の製造方法では、前記第二導電形の半導体層がシリコン又はシリコンカーバイドからなることが望ましい。

40

【0010】上記光電変換装置の製造方法では、前記結晶質半導体粒子がシリコンであることが望ましい。

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面に基づいて詳細に説明する。図1において、1は基板、2は絶縁層、3は第一導電形の結晶質半導体粒子、4は下部第二導電形の半導体層、5は上部第二導電形の半導体層である。

【0012】基板1としては、金属、セラミック、樹脂等が用いられる。基板1は下部電極を兼ねるために、特性として導電性を持つものであればよく、材質が金属の

50

場合は基板1の構成は単層又は他の金属との複層がある。なお、基板1がセラミックや樹脂といった絶縁体の場合には、その表面に導電層を形成する必要がある。

【0013】絶縁層2は、正極と負極との分離を行うために設ける。例えば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{ZnO}$ 等を任意な成分とするガラスラリーを用いて形成する。絶縁層2の膜厚は結晶質半導体粒子3の平均粒径の $2/3$ 以下で $1 \mu\text{m}$ 以上が好適である。絶縁層2の膜厚が結晶質半導体粒子3の $2/3$ 以上になると、pn接合の形成領域が小さくなっているため好ましくない。

【0014】第一導電形の結晶質半導体粒子3は、シリコン、ゲルマニウム等の半導体材料からなるが、シリコンであることが望ましい。半導体粒子3の形状としては多角形を持つもの、曲面を持つもの等があるが、曲面を持つもの特に球状であるものがハンドリング中の割れや欠けが起こりにくいために好ましい。粒径分布としては均一、不均一を問わないが、均一の場合は粒径を揃えるための工程が必要になるため、より安価にするには不均一の場合が有利である。また、粒子3の粒径は $5 \sim 600 \mu\text{m}$ がよく、 $5 \mu\text{m}$ 未満では光を十分吸収できず変換効率が低下するために好ましくない。 $600 \mu\text{m}$ を越えると従来型の平面板の光電変換装置で使用される半導体原料の使用量と変わらなくなり、半導体原料の節約の意味で粒子を適用する利点がなくなるために好ましくない。

【0015】第二導電形の半導体層4は、VHF (very high frequency) - CVD法、プラズマCVD法、触媒CVD法等で例えばシラン化合物の気相にn形を呈するリン系化合物の気相、又はp形を呈するホウ素系化合物の気相を微量導入して形成する。すなわち水素ガスで希釈したシラン化合物などの原料ガスを分解して堆積させる。このとき、第二導電形の半導体層4を形成するときの水素ガスの濃度は下部の半導体層4で高く、上部の半導体層5で低くする。下部の半導体層4を形成するときの原料ガスに対する水素ガスの濃度を高くすることで、不純物の混入が少ない高品質な膜質が得られると共に、結晶質半導体粒子3への水素バッジベーション効果があり、変換効率が向上する。すなわち、下部の半導体層4を形成するときは水素ガスの濃度を高くして結晶質半導体粒子3のバッジベーション効果を高くするとともに、上部の半導体層4を形成するときは水素ガスの濃度を低くして緻密質な膜にして半導体層4に酸素などの不純物が侵入しないようにする。この水素ガスの濃度は、下部の半導体層4から上部の半導体層5へ連続的に変化させて半導体層4、5を形成した場合も、段階的に変化させて半導体層4、5を形成した場合も同様の効果が得

られる。

【0016】また、第二導電形の半導体層4、5は結晶質であることが望ましい。結晶化率は50%程度以上であればよく、結晶粒径にもほとんど依存しない。結晶質であることで透過率が高く膜厚を厚くすることができるため、半導体粒子3の粒子形状に沿って形成することができ、結晶質半導体粒子3の内部のどの位置で生成したキャリアも効率よく集めることができるために、結果として変換効率が向上するため好ましい。

【0017】第二導電形の半導体層4、5を凹凸のある形状に成膜するとき、膜厚が薄すぎると粒子3の表面に沿って粒子3の露出部をすべて覆うことが難しくなる。反対に膜厚を厚くしすぎると被覆性は良好となるが半導体層4の光吸収による損失が大きくなつて変換効率が低下する。

【0018】膜厚は $10 \sim 500 \text{ nm}$ が好適である。より好ましくは $20 \sim 300 \text{ nm}$ である。 $10 \text{ nm}$ 以下の膜厚のときは被覆性が悪化し、 $500 \text{ nm}$ 以上の場合は、半導体層4、5の光吸収による損失が大きくなつて変換効率が低下する。また、第二導電形の半導体層4、5はシリコン又はシリコンカーバイドであることが望ましい。

【0019】第二導電形の半導体層4、5の微量元素濃度は、例えば $1 \times 10^{11} \sim 10^{12} \text{ at m/cm}^3$ 程度である。下部の半導体層4の微量元素濃度を上部の半導体層5と比較して下げるとバシベーション効果が大きくなり、変換効率が向上するため好ましい。上部の半導体層4の微量元素濃度を下部の半導体層5と比較して上げて高濃度とすると直列抵抗が低減し、変換効率が向上するため好ましい。

【0020】さらに、上部の半導体層5の上に保護膜（不図示）を設けてもよい。このような保護膜としては、窒化珪素、酸化チタン、酸化錫、酸化インジウム等をスパッタリング法やプラズマCVD法等で形成する。多重反射効果、反射防止効果、耐候性改善、低抵抗化などの役割を持たせることも可能である。

【0021】

【実施例】次に、本発明の光電変換装置について具体例を説明する。まず、基板1上に絶縁層2を形成する。基板1にはアルミニウムを用いた。絶縁層2はガラスペーストを用いて厚み $200 \mu\text{m}$ に形成した。次に、その上に平均直径 $500 \mu\text{m}$ の結晶質p形シリコン粒子3を密に1層配置した。次に、絶縁層2の軟化点以上に加熱し、前記シリコン粒子3を絶縁層2に沈み込ませて基板1と接触させた。次に、シリコン粒子3と絶縁層2の上にn形結晶質シリコン層4、5を触媒CVD法で形成した。成膜ガスはシラン、水素、ホスフィンを用い、シランと水素のガス流量比を初期から終了時まで連続的に変化させて評価した結果を表1にまとめる。成膜時の基板温度は $300^\circ\text{C}$ 、圧力は $1 \text{ Pa}$ とした。ホスフィンの流

量を調節し、n形の結晶質シリコン層4中へのリン添加  
濃度は $1 \times 10^{19}$  atm/cm<sup>3</sup>とし、膜厚は300nmとした。その上に窒化珪素からなる保護膜を厚み10nmとし、その上にn形シリコンカーバイド層4、5を形成した。

【0022】

【表1】

試料No.	シラン:水素(初期)	シラン:水素(終了時)	変換効率(%)
1 ※	1 : 100	1 : 100	6. 1
2	1 : 100	1 : 50	8. 5
3	1 : 100	1 : 20	8. 8
4	1 : 100	1 : 10	8. 3
5 ※	1 : 100	1 : 200	6. 2
6 ※	1 : 50	1 : 50	5. 7
7	1 : 50	1 : 30	8. 2
8	1 : 50	1 : 20	8. 3
9	1 : 50	1 : 10	8. 0
10 ※	1 : 50	1 : 100	5. 4
11 ※	1 : 200	1 : 200	6. 2
12	1 : 200	1 : 60	8. 6
13	1 : 200	1 : 100	8. 7
14 ※	1 : 200	1 : 400	5. 8

※の試作Noは本発明の範囲外である。

【0023】上記結果から分かるように、初期の水素量が終了時の水素量よりも大きいときは高い変換効率を得ることができて好適である。

【0024】また、n形シリコンカーバイド層4、5をプラズマCVD法で形成した。成膜ガスはシラン、水素、メタン、ホスフィンを用い、n形シリコンカーバイド層4、5を形成するときのシランと水素のガス流量比を初期から終了時まで5段階に均等に変化させて評価し※

20※た結果を表2にまとめる。成膜時の基板温度は200°C、圧力は0.2Paとした。ホスフィンの流量を調節し、n形シリコンカーバイド層4、5中へのリンの添加濃度は $6 \times 10^{19}$  atm/cm<sup>3</sup>とし、膜厚は100nmとした。

【0025】

【表2】

試料No.	シラン:水素(初期)	シラン:水素(終了時)	変換効率(%)
15 ※	1 : 100	1 : 100	6. 2
16	1 : 100	1 : 50	8. 0
17	1 : 100	1 : 20	8. 2
18	1 : 100	1 : 10	7. 9
19 ※	1 : 100	1 : 200	6. 4
20 ※	1 : 50	1 : 50	5. 9
21	1 : 50	1 : 30	7. 6
22	1 : 50	1 : 20	7. 8
23	1 : 50	1 : 10	7. 5
24 ※	1 : 50	1 : 100	5. 6
25 ※	1 : 200	1 : 200	6. 3
26	1 : 200	1 : 50	8. 2
27	1 : 200	1 : 100	8. 3
28 ※	1 : 200	1 : 400	5. 7

※の試作Noは本発明の範囲外である。

【0026】上記結果から分かるように、初期の水素量が終了時の水素量より大きいときは変換効率が高くて好適である。

【0027】

【発明の効果】以上のように、本発明の光電変換装置の製造方法によれば、結晶質半導体粒子の上部に形成する第二導電形の半導体層を水素ガスで希釈した原料ガスを

分解して形成するとともに、この原料ガスに対する上記水素ガスの濃度を第二導電形の半導体層の下部より上部で低くして形成することから、高い変換効率の光電変換装置が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る方法で製造される光電変換素子の構造を示す断面図である。

(5)

特開2002-329876

7

【図2】従来の光電変換素子を示す断面図である。

【図3】従来の他の光電変換素子を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 ……基板  
2 ……絶縁層  
3 ……結晶質半導体粒子  
4 ……下部の半導体層

\* 5 ……上部の半導体層

6 ……透明導電体層

7 ……非晶質半導体層

8 ……低融点金属層

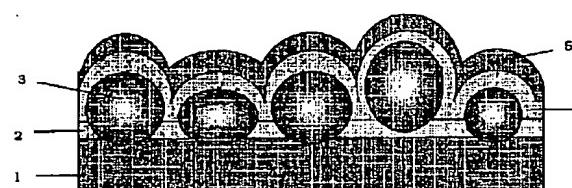
9 ……下部アルミニウム箔

10 ……p形の上にn形表皮部を持つシリコン球

\* 11 ……上部アルミニウム箔

8

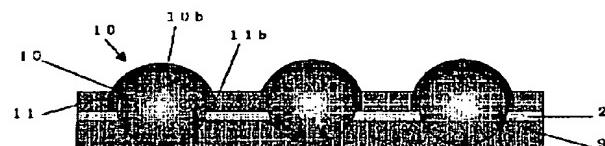
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 有宗 久雄

滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6  
京セラ株式会社滋賀八日市工場内

F ターム(参考) 4K030 BA37 BA44 CA02 CA05 CA07

FA01 FA17 HA02 LA16

SF045 AA08 AB02 AB06 AB32 AB33

AB35 AB36 AB37 AC01 AD06

AD07 AE15 AF07 AF10 CA13

CB04 DA61 EE13

SF051 AA02 AA03 AA20 CA14 CA15

CA16 CA37 DA03